

超高純度フッ化水素の精製とその超LSI技術への応用に関する研究

著者	三木 正博
号	1139
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/9946

氏 名	三 木 正 博
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 5 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 15 年 3 月 京都市立第一工業学校工業化学科卒業
学 位 論 文 題 目	超高純度フッ化水素の精製とその超 L S I 技術 への応用に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 稲場 文男 東北大学教授 小野 昭一

論 文 内 容 要 旨

第 1 部 超高純度フッ化水素精製の基礎研究

目的：フッ化水素の超精製技術を確立するために、先ずフッ化水素発生の熱化学反応と不純物の化学平衡を明らかにし、またフッ化水素を超無水化するのに必要な基礎理論を解明する。これらの基礎研究に基づいてフッ化水素の超精製原理を開発し、また高純度評価技術を確立する。

○フッ化水素発生の基礎研究

化学反応の解析（第 2 章）

- 蛍石と硫酸の吸熱化学反応を解析し、初期発熱化学反応の存在を認めその反応過程を明らかにした。

一次発熱→中間化合物→二次吸熱反応

熱解析（第 3 章）

- 発生工程の熱量収支と熱量構成を解析し吸発熱量および反応熱を明らかにした。反応熱（吸熱）
7.90kcal/molHF

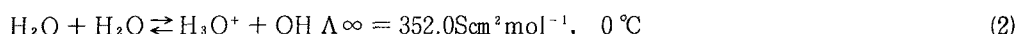
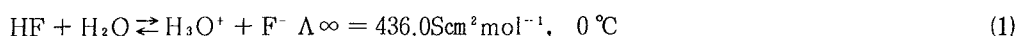
水制御（第 4 章）

- 発生工程の水バランスと制御論理を整理し、不純物制御の基本は水制御にあることを明らかにした。

○フッ化水素の超無水化と理論

解離平衡（第5章）

- 従来未知であったフッ化水素中の微量水分の解離と導電率の関係を明らかにした。
- 微量水分域（ 10^{-3} モル/ℓ，18ppm以下）で理想解離することを見出した。理想解離傾斜より極限モル導電率 $436.0\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ ， 0°C を得た。
- 到達した導電率は既報告の最小値 $0.7\times 10^{-6}\text{Scm}^{-1}$ ， 0°C でありこの値はフッ化水素の解離による導電率を示していると解析した。
- フッ化水素中微量水分の解離平衡(1)は，超純水の解離平衡(2)と導電率関係において完全に一致することを見出した。



気液平衡（第6章）

- フッ化水素・水二成分系気液平衡において，従来未知であった微量水分域での気液平衡値を明らかにした。
- 微量水分域（ 10^{-3} モル/ℓ，18ppm以下）でRaoult's lawに従う理想気液平衡関係が存在することを認めた。
- フッ化水素・水二成分系における活量係数を精査し，特に既報告値で不明確であった水の活量係数を明らかにした。
- フッ化水素・水二成分系の強い水素結合による液体構造に基づき，水の活量係数は H_2O 約30%で最小値を示したあと，微量水分域で活量係数1に復元してゆくことを認めた。

超無水化（第7章）

- 既報告値・実生産地として最小値であり，水分観測の限界と考えられる導電率 $0.7\times 10^{-6}\text{Scm}^{-1}$ ， 0°C に到達するフッ化水素の超無水化を達成した。

○フッ化水素の超精製と理論

超精製（第8章）

- 物理的蒸溜精製の限界は不純物の化学形態の多様性と流動性にあることを明らかにした。
- 新しい化学的蒸溜原理，すなわちフッ化水素の「無水化」と不純物の「酸化」を用いる精製によって超高純度化を達成した。

超高純度評価（第9章）

- 超清浄環境の確立と分析プロセスのトータルクリーンテクノロジーの徹底によってppbレベルの超高純度評価を達成した。

第2部 超LSIプロセス清浄化技術へのフッ素の応用

目的：超LSIプロセスの雰囲気を高清浄化するために、プロセス装置金属表面の耐食機能・セルフクリーニング機能・アウトガスフリー機能が必要である。このため高純度フッ素を用いる金属清浄表面のフッ化不動態技術を開発し、また不動態膜の高性能化を達成する。

○金属表面のフッ化不動態化

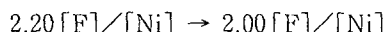
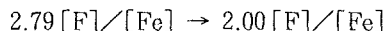
金属清浄表面のフッ素化反応機構（第10章）

- 鏡面研磨された自然酸化膜を除去した金属清浄表面と高純度フッ素（酸素 1 ppm 以下）を用いてフッ化反応機構を研究した。ステンレススチールおよび、ニッケルについてフッ化反応速度定数・反応次数・活性化エネルギーを明らかにした。

サーマルモディフィケーションの概念

- フッ化膜は非化学量論構造をもちガス拡散があるため腐食性ガスに対して耐食機能を持たないことを確かめた。
- フッ化膜はイナート雰囲気中熱処理により化学量論構造膜に転換され、その結果としてフッ素・塩素等のガス拡散のバリアー膜となることを確かめた。

注．非化学量論膜 化学量論膜



- このような化学構造と正規化・安定化の機構を、サーマルモディフィケーションと命名した。

サーマルモディフィケーションの効果

- サーマルモディフィケーションされたフッ化膜を持つステンレススチール及びニッケル表面は次のような不動態機能を発現することを認めた。

耐食機能：F₂・HF・Cl₂・HCl 等強腐食性ガスの拡散がなく耐食性を持つ

脱着機能：雰囲気からの表面吸着水分の脱着性が改善される。

熱安定機能：500℃加熱においても、API-MS で HF を検出しない熱安定性を持つ。

フッ化不動態プロセス

- フッ化不動態化の2段階プロセスを確立した。

一次フッ化：フッ化膜の形成

二次熱処理：サーマルモディフィケーションによる不動態膜の形成

LSIプロセスへの適用

- 気相リアクターの不動態化及びセルフクリーニング仕様を可能とした。
- 腐食性ガスを用いる気相プロセスコンポーネントの不動態化によるクリーンプロセスの構成を可能とした。

第3部 超LSI表面清浄化技術へのフッ化水素の応用

目的：超LSI表面清浄化技術として、シリコンウェハー表面の自然酸化膜を気相エッチングによって除去し、完全なベアー表面を得ることは不可欠である。極めて水分の少ない気相フッ化水素雰囲気におけるシリコン酸化膜とフッ化水素の反応機構を解明し、種々の酸化膜の共存下に自然酸化膜のみを選択エッチングする技術を開発する。

○シリコン表面自然酸化膜のフッ化水素による気相選択エッチング（第11章）

クリーンシステムの構成

- フッ化不動態化したステンレススチールを用いて、水分・腐食およびアウトガスの影響のないクリーンシステムを構成した。露点計、IR計を内装し、水分濃度・反応ガス組成をモニターした。
- 低温気液平衡方式（ $-50 \sim -80^{\circ}\text{C}$ ）を用いて、HF濃度（ $0.5 \sim 5.0\text{vol}\%$ ） H_2O 濃度（希釈チッ素中 H_2O 4 ppb 以下）の極めて低水分の希釈フッ化水素ガス発生原理を開発した。

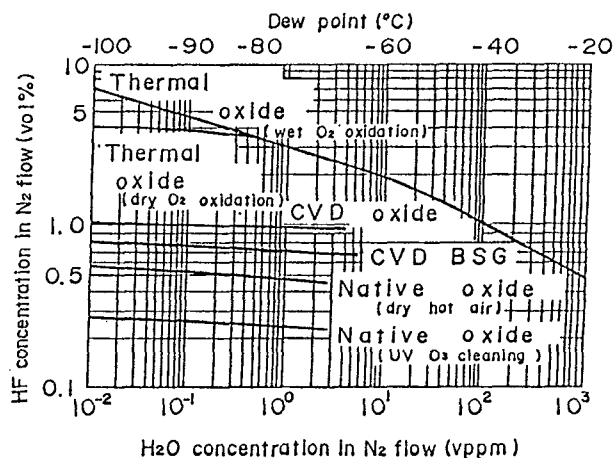
選択エッチング

- 無水フッ化水素希釈ガス中で、種々のシリコン酸化膜、すなわち熱酸化膜・CVD膜・BSG膜・PSG膜および自然酸化膜について夫々反応開始するフッ化水素臨界濃度が異なることを見出した。
- 各種酸化膜が共存している場合に、希釈フッ化水素ガス濃度・水分濃度・流速を規定することにより選択エッチングが可能であることを確かめた。例えばHF 0.62vol%， H_2O 10ppbでCVD膜を残して自然酸化膜が除去され、またHF 0.17vol%， H_2O 10ppbで熱酸化膜上に形成されたPSG膜のみが選択除去された。

図. 種々の酸化膜の選択

エッチング領域

PSG膜のエッチング領域；
HF 0.1vol%以下



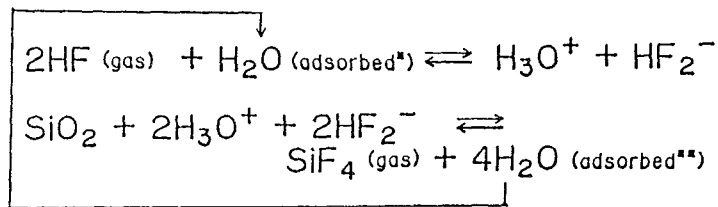
表面クリーン化

- フッ化水素ガスエッチング後の表面にフッ素がターミネイトしていることをXPSで確かめ、その表面に成長するシリコンの結晶性に影響があることを明らかにした。

- ターミネイトフッ素を除去し、クリーンなベアーシリコン表面を得る方法について研究を行った。
- 減圧下の Xe ランプ照射, IR ランプ照射によりターミネイトフッ素は除去されてベアーシリコン表面が得られ, シリコン単結晶が成長することが確かめられた。

微量水分雰囲気における表面化学反応機構

- SiO₂膜と HF の表面化学反応について
 - (1) 温度依存性
 - (2) 反応開始の HF 臨界濃度
 - (3) 水分濃度依存性
 - (4) 流速依存性などの新しい現象を見出し, その反応機構を解析した。
- その結果, SiO₂膜と気相 HF の反応は次式に示すようなイオントリガー機構（表面吸着微量 H₂O がイオン化により反応がトリガーされ, 反応により生成する H₂O がイオン化のリゼネーションとして働く自己増殖機構）が作用する表面化学反応であることを確かめた。



※ Trigger

※※ Regenerator

審 査 結 果 の 要 旨

超高集積LSI用高性能プロセスを実現するには、基板表面の超清浄化が不可欠である。デバイス寸法の微細化と共に、気相における基板表面清浄化、すなわちドライ洗浄技術の確立が急務となっている。有機物及び金属汚染はオゾン及び塩素ラジカルで除去することが可能となっているが、自然酸化膜を気相で選択的に除去する技術は存在しなかった。

著者は、フッ化水素(HF)の無水化の後、フッ化処理蒸溜精製で残留金属を除去し、超高純度HFの製造に成功し、またこの超高純度HFガスをN₂ガスに添加し、その濃度を臨界値以下にすることにより、室温常圧状態でシリコンの自然酸化膜を選択的に除去する技術を確認した。本論文は、これらの結果をまとめたもので全文12章よりなる。

第1章は緒言である。第2章では、原料のフッ化カルシウムからHFが生成される化学反応機構について記述し、第3章では、前章の各反応過程の熱量解析を行い、HF製造装置の設計論を確認している。第4章では、HF発生過程の水分制御の理論について述べ、第5章では、無水HF中の水の解離を検討し、微量水分域でも100%解離していることを明らかにしている。第6章では、微量水分域におけるHF・水系の気液平衡について検討し、第7章では、その結果に基づきHFの水分を30ppb以下の極微量域に低減した結果を述べている。

第8章では、超無水化HF中にフッ化水素ガスを吹き込み、残留金属元素をフッ化して、従来除去できないとされていたヒ素を蒸溜精製で除去できることを明らかにしている。第9章では、HF中の金属成分を0.1ppb以下まで分析できる評価技術について述べている。

第10章では、HFガスに水分が混入しても腐食されない金属表面フッ化不動態技術について述べている。加工変質層のない鏡面になされた金属表面と高純度フッ素ガスを反応させることにより、時間と共にフッ化膜が成長する。このフッ化膜は、フッ素が容易に拡散するが、引き続くN₂ガス中における熱処理によりフッ化膜は化学量論構造に転換され、完全な不動態機能を発揮することをはじめて明らかにした。これは、重要な知見である。第11章では、種々のシリコン酸化膜とN₂ガス希釈のHFとの室温常圧状態の反応を検討し、HF濃度を制御すれば、種々の酸化膜を気相で選択的にエッチングできることを明らかにした。自然酸化膜の選択気相エッチング技術は、プロセス高性能化に極めて有効である。

第12章は結論である。

以上要するに本論文は、超高純度HFガスを、N₂ガス中に所定量添加することにより、シリコン表面に容易に形成される自然酸化膜を気相で選択的にエッチングする技術を確認したものであり、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。